

10/526757
PCT/JP2004/006772
Rec'd 13.5.2004
04 MAR 2005
#2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

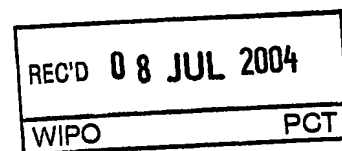
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 5月14日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-136344
[ST. 10/C]: [JP2003-136344]

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

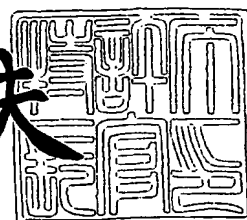


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3052061

【書類名】 特許願

【整理番号】 2037150005

【提出日】 平成15年 5月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/86
H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 ▲洪▼谷 聡

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 岡田 行広

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 湯浅 浩次

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 谷口 昇

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 美濃 規央

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 新倉 順二

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108331

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノード電極と、カソード電極と、前記アノード電極および前記カソード電極に挟持された第1の固体酸化物とを含み、

前記アノード電極は、金属粒子とアノード触媒と第2の固体酸化物とを含み、

前記アノード触媒は前記金属粒子によって担持され、

前記第2の固体酸化物は前記金属粒子に付着しており、

前記第1の固体酸化物および前記第2の固体酸化物は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している固体酸化物型燃料電池。

【請求項2】 前記第2の固体酸化物が、Ceを含む請求項1に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項3】 前記第2の固体酸化物が、式 $Ce_{1-x}M_xO_{2-\alpha}$ で示される組成を有する請求項2に記載の固体酸化物型燃料電池。

ただし、Mは、Sc、Y、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、ErおよびInから選ばれる少なくとも1種の元素であり、

xおよび α は、以下の式を満たす数値である。

$$0 \leq x < 0.4$$

$$0 \leq \alpha < 1$$

【請求項4】 前記第2の固体酸化物が、式 $Ba(Zr_{1-x'}Ce_{x'})_{1-y'}My'O_{3-\alpha}$ で示される組成を有する請求項2に記載の固体酸化物型燃料電池。

ただし、Mは、Sc、Y、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、ErおよびInから選ばれる少なくとも1種の元素であり、

x' 、 y' および α は、以下の式を満たす数値である。

$$0.1 \leq x' \leq 1$$

$$0.1 \leq y' \leq 0.3$$

$$0 \leq \alpha < 1$$

【請求項5】 前記アノード触媒が、遷移元素を含む請求項1に記載の固体酸

化物型燃料電池。

【請求項6】 前記アノード触媒が、Rh、Pd、Ag、Ir、PtおよびAuから選ばれる少なくとも1種の元素を含む請求項5に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項7】 前記アノード触媒が、PtRu、PtSn、PtRe、PtOsおよびIrRuから選ばれる少なくとも1種の合金を含む請求項5に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項8】 前記アノード触媒が、タングステン酸化物、銅酸化物および亜鉛酸化物から選ばれる少なくとも1種の酸化物を含む請求項5に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項9】 前記アノード触媒が、2nm～400nmの範囲の平均粒径を有する粒子である請求項1に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項10】 前記金属粒子が、8族、9族および10族から選ばれる少なくとも1種の元素を含む請求項1に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項11】 前記金属粒子が、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を含む請求項10に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項12】 前記第1の固体酸化物と前記第2の固体酸化物とが同一である請求項1に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項13】 アノード触媒を含むアノード電極と、カソード電極と、前記アノード電極および前記カソード電極に挟持された第1の固体酸化物とを含む固体酸化物型燃料電池の製造方法であって、

(i) 前記アノード触媒となる元素の化合物を含む溶液中に金属粒子を加えた後に前記化合物を還元することによって、前記金属粒子の表面に前記元素を析出させ、前記アノード触媒が担持された前記金属粒子を形成する工程と、

(ii) 第2の固体酸化物となる元素の化合物を含む溶液中に前記金属粒子を加え、溶媒を除去した後に熱処理を行うことによって、前記第2の固体酸化物がさらに付着した前記金属粒子を形成する工程と、

(iii) 前記金属粒子を含む薄膜を形成する工程と、

(iv) 前記薄膜と前記カソード電極とによって前記第1の固体酸化物を挟持す

るように前記薄膜を配置して積層体を形成し、前記積層体を熱処理することによって前記薄膜からアノード電極を形成する工程を含み、

前記第 1 の固体酸化物および前記第 2 の固体酸化物は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している固体酸化物型燃料電池の製造方法。

【請求項 14】 アノード触媒を含むアノード電極と、カソード電極と、前記アノード電極および前記カソード電極に挟持された第 1 の固体酸化物とを含む固体酸化物型燃料電池の製造方法であって、

(I) 前記アノード触媒となる元素の化合物を含む溶液中に金属粒子を加えた後に前記化合物を還元することによって、前記金属粒子の表面に前記元素を析出させ、前記アノード触媒が担持された前記金属粒子を形成する工程と、

(II) 第 2 の固体酸化物となる元素の化合物を含む溶液中に前記金属粒子を加え、溶媒を除去した後に熱処理を行うことによって、前記第 2 の固体酸化物がさらに付着した前記金属粒子を形成する工程と、

(III) 前記金属粒子を含む薄膜を形成する工程と、

(IV) 前記薄膜を熱処理することによって前記薄膜からアノード電極を形成する工程と、

(V) 前記アノード電極と前記カソード電極とによって前記第 1 の固体酸化物を挟持するように配置する工程を含み、

前記第 1 の固体酸化物および前記第 2 の固体酸化物は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している固体酸化物型燃料電池の製造方法。

【請求項 15】 前記アノード触媒となる元素の化合物が、塩化白金酸、酢酸スズ、塩化イリジウム、酸化タングステンおよび塩化ルテニウムから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 13 または 14 に記載の固体酸化物型燃料電池の製造方法。

【請求項 16】 前記第 2 の固体酸化物となる元素の化合物が、酢酸セリウム、塩化ランタン、塩化サマリウム、酢酸バリウム、硫酸ジルコニウムおよび塩化ガドリニウムから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 13 または 14 に記載の

固体酸化物型燃料電池の製造方法。

【請求項 17】 前記金属粒子が、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を含む請求項 13 または 14 に記載の固体酸化物型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体酸化物型燃料電池とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体酸化物型燃料電池（SOFC）は、電解質にイオン伝導性を有する固体酸化物を用いた燃料電池である。一般に、固体酸化物にはイットリア安定化ジルコニア（YSZ）が用いられており、YSZが酸化物イオンを伝導することによって発電が行われる。電解質にYSZを用いた場合、発電温度は一般に800℃以上である。

【0003】

電解質である固体酸化物は、アノード電極とカソード電極とによって挟持されている。アノード電極には、一般に、YSZなどの固体酸化物とニッケルなどの金属粒子とからなる多孔質のサーメットが用いられている。また、カソード電極には、一般に、YSZなどの固体酸化物とランタンマンガナイトなどからなる導電性の多孔質体が用いられている。各々の電極は触媒活性を有しており、電解質との間で酸化物イオンの授受（電解質の種類によっては、水素イオンの授受）を行うことができる。

【0004】

上述のようにSOFCの運転温度は800℃以上と高温であるため、一般に、SOFCを構成する部材にはセラミクスが用いられている。しかし、セラミクスは、ヒートショックや衝撃に弱い特徴がある。このため、SOFCの発電温度を600℃以下に下げることが検討されている。発電温度が600℃以下になれば、SOFCを構成する部材にステンレスなどの金属を用いることが可能になり、

より耐久性、運転特性に優れるSOFCとすることができる。

【0005】

しかし、発電温度を単に下げただけでは、電池の出力密度が低下する。これは、発電温度が下がることによる電解質のイオン伝導度の低下と、電極の触媒活性の低下が原因であると考えられている。現在、より低温においても高いイオン伝導度を示す固体酸化物の開発が進められている。例えば、ガドリニウムドープセリウム酸化物の1種（例えば、非特許文献1参照）は、600℃という低温でも高いイオン伝導度（ $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ / 厚さ $20 \mu\text{m}$ ）を示すことができる。

【0006】

【非特許文献1】

Changrong Xia, et al. "Low-temperature SOFCs based on $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ fabricated by dry pressing", Solid State Ionics, (2001), 144, p. 249-255

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、もう一方の原因である触媒活性の低下に関しては、これまで有効な解決策が示されていない。アノード電極となるサーメットの多孔度や組成（あるいは組成比）を規定することによって最適化が試みられているが、未だ十分ではない。よって、本発明は、新しいアノード電極を示すことによって、より低温（例えば、200℃～600℃の範囲）においても発電特性に優れる固体酸化物型燃料電池と、その製造方法とを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の固体酸化物型燃料電池（以下、単に「燃料電池」ともいう）は、アノード電極と、カソード電極と、前記アノード電極および前記カソード電極に挟持された第1の固体酸化物とを含み、前記アノード電極は、金属粒子とアノード触媒と第2の固体酸化物とを含み、前記アノード触媒は前記金属粒子によって担持され、前記第2の固体酸化物は前記金属粒子に付着

しており、前記第1の固体酸化物および前記第2の固体酸化物は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している。

【0009】

本発明の燃料電池では、前記第2の固体酸化物が、Ceを含んでいてもよい。

【0010】

本発明の燃料電池では、前記第2の固体酸化物が、式 $Ce_{1-x}M_xO_{2-\alpha}$ で示される組成を有していてもよい。ただし、Mは、Sc、Y、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、ErおよびInから選ばれる少なくとも1種の元素であり、xおよび α は、以下の式を満たす数値である。

$$0 \leq x < 0.4, 0 \leq \alpha < 1$$

【0011】

本発明の燃料電池では、前記第2の固体酸化物が、式 $Ba(Zr_{1-x'}Ce_{x'})_{1-y'}My'O_{3-\alpha}$ で示される組成を有していてもよい。ただし、Mは、Sc、Y、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、ErおよびInから選ばれる少なくとも1種の元素であり、x'、y'および α は、以下の式を満たす数値である。

$$0.1 \leq x' \leq 1, 0.1 \leq y' \leq 0.3, 0 \leq \alpha < 1$$

【0012】

本発明の燃料電池では、前記アノード触媒が、遷移元素を含んでいてもよい。

【0013】

本発明の燃料電池では、前記アノード触媒が、Rh、Pd、Ag、Ir、PtおよびAuから選ばれる少なくとも1種の元素を含んでいてもよい。

【0014】

本発明の燃料電池では、前記アノード触媒が、PtRu、PtSn、PtRe、PtOsおよびIrRuから選ばれる少なくとも1種の合金を含んでいてもよい。

【0015】

本発明の燃料電池では、前記アノード触媒が、タングステン酸化物、銅酸化物

および亜鉛酸化物から選ばれる少なくとも1種の酸化物を含んでいてもよい。

【0016】

本発明の燃料電池では、前記アノード触媒が、2 nm～400 nmの範囲の平均粒径を有する粒子であってもよい。

【0017】

本発明の燃料電池では、前記金属粒子が、8族、9族および10族から選ばれる少なくとも1種の元素を含んでいてもよい。

【0018】

本発明の燃料電池では、前記金属粒子が、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を含んでいてもよい。

【0019】

本発明の燃料電池では、前記第1の固体酸化物と前記第2の固体酸化物とが同一であってもよい。

【0020】

次に、本発明の固体酸化物型燃料電池の製造方法は、アノード触媒を含むアノード電極と、カソード電極と、前記アノード電極および前記カソード電極に挟持された第1の固体酸化物とを含む固体酸化物型燃料電池の製造方法であって、

(i) 前記アノード触媒となる元素の化合物を含む溶液中に金属粒子を加えた後に前記化合物を還元することによって、前記金属粒子の表面に前記元素を析出させ、前記アノード触媒が担持された前記金属粒子を形成する工程と、

(ii) 第2の固体酸化物となる元素の化合物を含む溶液中に前記金属粒子を加え、溶媒を除去した後に熱処理を行うことによって、前記第2の固体酸化物がさらに付着した前記金属粒子を形成する工程と、

(iii) 前記金属粒子を含む薄膜を形成する工程と、

(iv) 前記薄膜と前記カソード電極とによって前記第1の固体酸化物を挟持するように前記薄膜を配置して積層体を形成し、前記積層体を熱処理することによって前記薄膜からアノード電極を形成する工程を含み、

前記第1の固体酸化物および前記第2の固体酸化物は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している。

【0021】

また、本発明の固体酸化物型燃料電池の製造方法は、アノード触媒を含むアノード電極と、カソード電極と、前記アノード電極および前記カソード電極に挟持された第1の固体酸化物とを含む固体酸化物型燃料電池の製造方法であって、

(I) 前記アノード触媒となる元素の化合物を含む溶液中に金属粒子を加えた後に前記化合物を還元することによって、前記金属粒子の表面に前記元素を析出させ、前記アノード触媒が担持された前記金属粒子を形成する工程と、

(II) 第2の固体酸化物となる元素の化合物を含む溶液中に前記金属粒子を加え、溶媒を除去した後に熱処理を行うことによって、前記第2の固体酸化物がさらに付着した前記金属粒子を形成する工程と、

(III) 前記金属粒子を含む薄膜を形成する工程と、

(IV) 前記薄膜を熱処理することによって前記薄膜からアノード電極を形成する工程と、

(V) 前記アノード電極と前記カソード電極とによって前記第1の固体酸化物を挟持するように配置する工程を含み、

前記第1の固体酸化物および前記第2の固体酸化物は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有していてもよい。

。

【0022】

本発明の製造方法では、前記アノード触媒となる元素の化合物が、塩化白金酸、酢酸スズ、塩化イリジウム、酸化タングステンおよび塩化ルテニウムから選ばれる少なくとも1種であってもよい。

【0023】

本発明の製造方法では、前記第2の固体酸化物となる元素の化合物が、酢酸セリウム、塩化ランタン、塩化サマリウム、酢酸バリウム、硫酸ジルコニウムおよび塩化ガドリニウムから選ばれる少なくとも1種であってもよい。

【0024】

本発明の製造方法では、前記金属粒子が、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を含んでいてもよい。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、以下の実施の形態において、同一の部分には同一の番号を記し、重複する記載を省略する場合がある。

【0026】

最初に、本発明の固体酸化物型燃料電池について説明する。

【0027】

図1は、本発明の固体酸化物型燃料電池の一例を示す模式断面図である。図1に示す固体酸化物型燃料電池11は、アノード電極13と、カソード電極14と、アノード電極13およびカソード電極14に挟持された第1の固体酸化物12とを含んでいる。ここで、アノード電極13は、金属粒子とアノード触媒と第2の固体酸化物とを含んでおり、アノード触媒は金属粒子によって担持され、第2の固体酸化物は金属粒子に付着している。また、第1の固体酸化物12と、アノード電極13に含まれる第2の固体酸化物とは、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している。

【0028】

このような燃料電池とすることによって、低温（例えば、200℃～600℃）においても発電特性に優れる燃料電池とすることができる。

【0029】

低温においても発電特性に優れる燃料電池とすることができれば、起動性を向上させた燃料電池とすることも可能である。また、従来の燃料電池に比べて断熱材などを少なくすることができるため、より小型の燃料電池とすることも可能である。さらに、燃料電池を構成する部材に金属を用いることも可能になり、上記部材に金属を用いた場合、電池の起動時あるいは出力変動時などにおけるヒートショックへの耐性をより向上させることができる。即ち、耐久性および／または運転特性により優れる燃料電池とすることも可能である。なお、上記部材とは、例えば、セパレータ、ガスケット、マニホールドなどである。また、上記部材に用いる金属は特に限定されず、部材の種類、発電温度などに応じて設定すればよ

い。例えば、ステンレスなどを用いればよい。

【0030】

本発明の燃料電池に用いられるアノード電極の構造の一例を図2に示す。図2に示すアノード電極は、金属粒子2とアノード触媒1と第2の固体酸化物3とを含み、アノード触媒1は金属粒子2によって担持され、第2の固体酸化物3は金属粒子2に付着している。このようなアノード電極では、低温においても触媒活性の劣化を抑制することができる。このため、このようなアノード電極を含むことによって、低温においても発電特性に優れる燃料電池とすることができる。なお、「付着」とは、両者が物理的に接触してさえいればよく、両者の接合面が化学的に結合している必要は必ずしもない。

【0031】

第2の固体酸化物は、発電時におけるアノード電極内の環境に耐えることができ、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している限り、その材料は特に限定されない。例えば、Zr、Ceを含む固体酸化物を用いればよい。なかでもCeを含む固体酸化物を用いた場合、低温においても発電特性により優れる燃料電池とすることができる。

【0032】

より具体的には、本発明の燃料電池では、第2の固体酸化物が、式 $Ce_{1-x}M_xO_{2-\alpha}$ で示される組成を有していてもよい。ただし、Mは、Sc、Y、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、ErおよびInから選ばれる少なくとも1種の元素であり、 x および α は、 $0 \leq x < 0.4$ 、 $0 \leq \alpha < 1$ を満たす数値である。なお、 α は、酸素の欠損を反映した値である（以下、同様とする）。

【0033】

また、本発明の燃料電池では、第2の固体酸化物が、式 $Ba(Zr_{1-x'}Ce_{x'})_{1-y'}My'O_{3-\alpha}$ で示される組成を有していてもよい。ただし、Mは、Sc、Y、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、ErおよびInから選ばれる少なくとも1種の元素であり、 x' 、 y' および α は、 $0.1 \leq x' \leq 1$ 、 $0.1 \leq y' \leq 0.3$ 、 $0 \leq \alpha < 1$ を満たす数値である。

【0034】

このような燃料電池とすることによって、低温においても発電特性により優れた燃料電池とすることができる。

【0035】

第2の固体酸化物の大きさは特に限定されず、平均粒径にして、例えば、5 nm～5 μ mの範囲、より好ましくは、10 nm～1 μ mの範囲である。また、アノード電極中に含まれる第2の固体酸化物の割合も特に限定されず、体積%にして、例えば、20体積%～70体積%の範囲、より好ましくは、25体積%～50体積%の範囲である。

【0036】

アノード触媒は、発電時におけるアノード電極内の環境に耐えることができ、かつ、第1の固体酸化物および第2の固体酸化物が酸化物イオン伝導性を有する場合には、燃料と酸化物イオンとの反応に対して触媒活性を有しており、双方の固体酸化物が水素イオン伝導性を有する場合には、燃料から水素イオンを生成する反応に対して触媒活性を有している限り、その材料は特に限定されない。例えば、遷移元素を含んでいればよい。また、遷移元素の単体であってもよいし、遷移元素を含む合金であってもよい。

【0037】

より具体的には、本発明の燃料電池では、アノード触媒が、Rh、Pd、Ag、Ir、PtおよびAuから選ばれる少なくとも1種の元素を含んでいてもよい。

【0038】

また、本発明の燃料電池では、アノード触媒が、PtRu、PtSn、PtRe、PtOsおよびIrRuから選ばれる少なくとも1種の合金を含んでいてもよい。

【0039】

また、本発明の燃料電池では、アノード触媒が、タングステン酸化物、銅酸化物および亜鉛酸化物から選ばれる少なくとも1種の酸化物を含んでいてもよい。

【0040】

このような燃料電池とすることによって、低温においても発電特性により優れた燃料電池とすることができる。

【0041】

アノード触媒の大きさは特に限定されず、平均粒径にして、例えば、2 nm～400 nmの範囲、より好ましくは、4 nm～20 nmの範囲である。また、アノード電極中に含まれるアノード触媒の割合（触媒担持量）も特に限定されず、質量%にして、例えば、0.01質量%～10質量%の範囲、より好ましくは、0.1質量%～3質量%の範囲である。

【0042】

金属粒子は、発電時におけるアノード電極内の環境に耐えることができる限り、その材料は特に限定されない。例えば、8族、9族および10族から選ばれる少なくとも1種の元素を含めばよい。

【0043】

より具体的には、本発明の燃料電池では、金属粒子が、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を含んでいてもよい。例えば、Ni単体、Co単体、Fe単体、NiFe合金などを用いればよい。

【0044】

このような燃料電池とすることによって、低温においても発電特性により優れた燃料電池とすることができる。

【0045】

金属粒子の大きさは特に限定されず、平均粒径にして、例えば、100 nm～10 μmの範囲、より好ましくは、200 nm～1 μmの範囲である。また、アノード電極中に含まれる金属粒子の割合も特に限定されず、質量%にして、例えば、10質量%～50質量%の範囲、より好ましくは、20質量%～45質量%の範囲である。

【0046】

アノード電極は、上述した第2の固体酸化物、アノード触媒および金属粒子を含み、各々が上述した関係にある限り、特に限定されない。なお、アノード電極の厚さは、例えば、5 μm～100 μmの範囲である。

【0047】

カソード電極は、導電性を有し、かつ、第1の固体酸化物および第2の固体酸化物が酸化物イオン伝導性を有する場合には、酸化剤（例えば、空気）から酸化物イオンを生成する反応に対して触媒活性を有しており、双方の固体酸化物が水素イオン伝導性を有する場合には、水素イオンと酸化剤との反応に対して触媒活性を有している限り、特に限定されない。一般的な固体酸化物型燃料電池に用いられている電極を用いればよく、例えば、 LaMnO_3 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ などを用いればよい。また、第1の固体酸化物と同一の酸化物が含まれていてもよい。なお、カソード電極の厚さは、例えば、 $5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の範囲である。

【0048】

本発明の燃料電池における電解質となる第1の固体酸化物は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している限り、特に限定されない。一般的な固体酸化物型燃料電池に用いられている固体酸化物を用いればよい。酸化物イオン伝導性を有する固体酸化物としては、例えば、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ （8%）、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ （12%）などを用いればよい。また、水素イオン伝導性を有する固体酸化物としては、例えば、上述の $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\alpha}$ 、 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_{1-y}\text{My}'\text{O}_{3-\alpha}$ などを用いればよい。ただし、第1の固体酸化物と第2の固体酸化物とのイオン伝導性は同一である必要がある。なお、第1の固体電解質の厚さは、特に限定されず、例えば、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲である。

【0049】

また、本発明の燃料電池では、第1の固体酸化物と第2の固体酸化物とが同一であってもよい。第1の固体酸化物とアノード電極との間における、酸化物イオンまたは水素イオンの授受をよりスムーズに行うことができるため、より発電特性に優れた燃料電池とすることができる。もちろん、必要な電池特性などに応じて、第1の固体酸化物と第2の固体酸化物とが異なってもよい。

【0050】

また、図1に示す燃料電池11では、第1の固体酸化物11、アノード電極1

3 およびカソード電極 14 の積層体は、基板 15 に形成された穴に嵌め込まれており、基板 15 と上記積層体との隙間はシールガラス 16 によってシールされている。また、基板 15 を含めた上記積層体は、一対のセパレータ 17 によって挟持されている。このとき、一方のセパレータ 17 に形成されたアノード流路 18 がアノード電極 13 と接するように、他方のセパレータ 17 に形成されたカソード流路 19 がカソード電極 14 と接するように各々が配置されている。このような燃料電池では、アノード流路 18 に燃料（例えば、水素、メタノール、ジメチルエーテルなど）を、カソード流路 19 に酸化剤（例えば、空気、酸素など）を供給することによって発電が行われる。

【0051】

セパレータに用いる材料は、導電性を有する限り、特に限定されない。例えば、ステンレス、グラッシーカーボンなどを用いればよい。セパレータに形成されるアノード流路およびカソード流路の形状も特に限定されない。必要な発電特性に応じて任意に設定すればよい。なお、セパレータの厚さは、例えば、 $500\mu\text{m}$ ～ 3mm の範囲である。

【0052】

基板に用いる材料は、特に限定されない。例えば、アルミナ、ジルコニアなどを用いればよい。また基板が電氣的に絶縁であれば、一対のセパレータ間の絶縁をより容易に保つことができる。その他、シールガラスに用いる材料も特に限定されない。例えば、一般的な固体酸化物型燃料電池に用いる材料を用いればよい。

【0053】

なお、図 1 に示すような燃料電池は、一般に平板型と呼ばれる。図 1 に示す燃料電池 11 を複数積層することも可能であり、この場合、燃料電池全体としての出力電圧を大きくすることができる。また、本発明の燃料電池は図 1 に示すような平板型に限定されない、その他の構造の燃料電池（例えば、いわゆる円筒型）であってもよい。同様の効果を得ることができる。

【0054】

次に、本発明の固体酸化物型燃料電池の製造方法について説明する。

【0055】

本発明の固体酸化物型燃料電池の製造方法は、アノード触媒を含むアノード電極と、カソード電極と、アノード電極およびカソード電極に挟持された第1の固体酸化物とを含む固体酸化物型燃料電池の製造方法であって、

(i) アノード触媒となる元素の化合物を含む溶液中に金属粒子を加えた後に上記化合物を還元することによって、金属粒子の表面に上記アノード触媒となる元素を析出させ、アノード触媒が担持された金属粒子を形成する工程と、

(ii) 第2の固体酸化物となる元素の化合物を含む溶液中に金属粒子を加え、溶媒を除去した後に熱処理を行うことによって、第2の固体酸化物がさらに付着した金属粒子を形成する工程と、

(iii) 金属粒子を含む薄膜を形成する工程と、

(iv) 薄膜とカソード電極とによって第1の固体酸化物を挟持するように薄膜を配置して積層体を形成し、積層体を熱処理することによって薄膜からアノード電極を形成する工程を含み、

第1の固体酸化物および第2の固体酸化物は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している。

【0056】

このような製造方法とすることによって、低温においても発電特性に優れた燃料電池を得ることができる。

【0057】

本発明の固体酸化物型燃料電池の製造方法の一例を図3に示す。まず、図3(a)に示すように、アノード触媒1となる元素の化合物を含む溶液中に金属粒子2を加えた後に上記化合物を還元することによって、金属粒子2の表面にアノード触媒1となる元素を析出させ、アノード触媒1が担持された金属粒子2を形成する(工程(i))。

【0058】

次に、図3(b)に示すように、第2の固体酸化物となる元素の化合物を含む溶液中にアノード触媒1が担持された金属粒子2を加え、溶媒を除去した後に熱処理を行うことによって、第2の固体酸化物3がさらに付着した金属粒子2を形

成する（工程（ii））。

【0059】

次に、図3（c）に示すように、アノード触媒1が担持され、第2の固体酸化物3が付着した金属粒子2を含む薄膜21を形成する（工程（iii））。

【0060】

次に、図3（d）に示すように、別に形成したカソード電極14と第1の固体酸化物12とを用い、薄膜21とカソード電極14とによって第1の固体酸化物12を挟持するように薄膜21を配置して積層体を形成し、積層体を熱処理することによって薄膜21からアノード電極13を形成する（工程（iv））。このようにして、アノード触媒を含むアノード電極13と、カソード電極14と、アノード電極13およびカソード電極14に挟持された第1の固体酸化物12とを含む固体酸化物型燃料電池11を製造することができる（図3（e））。

【0061】

カソード電極および第1の固体酸化物を形成する方法は、特に限定されない。一般的な固体酸化物型燃料電池の製造方法を用いればよく、カソード電極と第1の固体酸化物とを別々に形成してもよいし、カソード電極と第1の固体酸化物との積層体を形成してもよい。具体例については実施例に後述する（以降の工程における具体例についても同様である）。

【0062】

上記工程（i）において、アノード触媒となる元素の化合物は、溶液を調製できる限り、特に限定されない。例えば、塩化白金酸、酢酸スズ、塩化イリジウム、酸化タングステンおよび塩化ルテニウムから選ばれる少なくとも1種を用いればよい。1種類の化合物を用いれば、単体のアノード触媒を得ることができる。また、複数の種類の化合物を用いれば、合金のアノード触媒を得ることができる。

【0063】

アノード触媒となる元素の化合物を含む溶液における上記化合物の濃度は、例えば、 $0.005\text{ mol/l} \sim 0.5\text{ mol/l}$ の範囲である。溶液の溶媒には、例えば、水、エタノールなどを用いればよく、必要に応じて、水酸化ナトリウ

ム、水酸化カリウムなどを添加してもよい。また、必要に応じて上記化合物を含む溶液の pH を調整してもよい。例えば、塩化白金酸水溶液を用いる場合、水酸化ナトリウムなどを加えることによって、pH を 5 程度に調整してもよい。

【0064】

上記工程 (i) において、上記化合物を含む溶液中に金属粒子を加える方法は特に限定されない。例えば、単純に混合すればよい。また、上記化合物を還元する方法は、例えば、過酸化水素水、酸（例えば、酢酸）、アルカリ（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）などを上記化合物および上記金属粒子を含む溶液に加えればよい。上記溶液中において上記化合物を還元することによって、アノード触媒が担持された金属粒子を形成することができる。

【0065】

上記工程 (ii) において、第 2 の固体酸化物となる元素の化合物は、溶液を調製できる限り、特に限定されない。例えば、酢酸セリウム、塩化ランタン、塩化サマリウム、酢酸バリウム、硫酸ジルコニウムおよび塩化ガドリニウムから選ばれる少なくとも 1 種を用いればよい。複数の種類の化合物を用いる場合、必要な第 2 の固体酸化物の組成（組成比）に応じて、溶液中における各々の化合物の割合を設定すればよい。

【0066】

第 2 の固体酸化物となる元素の化合物を含む溶液における上記化合物の濃度は、例えば、 $0.005 \text{ mol/l} \sim 1 \text{ mol/l}$ の範囲である。溶液の溶媒には、例えば、水を用いればよい。また、上記工程 (ii) において、上記化合物を含む溶液中に金属粒子を加える方法は特に限定されない。例えば、単純に混合すればよい。また、溶媒（上記溶液が水溶液である場合は水分）を除去する方法も特に限定されない。

【0067】

上記工程 (ii) における熱処理は、例えば、空気雰囲気下において、 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で行えばよい。熱処理の時間は、例えば、 $30 \text{ min} \sim 180 \text{ min}$ の範囲である。熱処理を行うことによって、第 2 の固体酸化物がさらに付着した金属粒子を形成することができる。

【0068】

上記工程 (iii) において、上記金属粒子を含む薄膜を形成する方法は、特に限定されない。例えば、印刷法などの方法を用いて薄膜を形成すればよい。また、平板状の基材上に上記薄膜を形成してもよい。この場合、上記基材は、任意の時点において、上記薄膜と（あるいは、上記工程 (iv) における熱処理後は、上記薄膜から形成されたアノード電極と）分離すればよい。

【0069】

また、薄膜中には、必要に応じて、導電剤としてNi繊維などを加えてもよい。なお、形成する薄膜の厚さは、アノード電極として必要な厚さであればよく、例えば、 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲である。

【0070】

上記工程 (iv) において、積層体を形成する方法は、特に限定されない。例えば、単に積層すればよい。また、必要に応じて、プレスを行ってもよく、プレスには加熱を併用してもよい。

【0071】

上記工程 (iv) における熱処理は、例えば、空気雰囲気下において、 $950^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の範囲で行えばよい。熱処理の時間は、例えば、 $30\text{min}\sim 180\text{min}$ の範囲である。熱処理を行うことによって、上記薄膜からアノード電極が形成され、本発明の燃料電池を得ることができる。

【0072】

本発明の製造方法では、上記工程 (iv) の代わりに、(IV) 薄膜を熱処理することによって薄膜からアノード電極を形成する工程と、(V) アノード電極とカソード電極とによって第1の固体酸化物を挟持するように配置する工程とを含んでもよい。このような製造方法とすることによっても、低温においても発電特性に優れる固体酸化物型燃料電池を得ることができる。この場合、上記工程 (IV) における熱処理は、上記工程 (iv) における熱処理と同様であればよい。また、上記工程 (V) において、アノード電極とカソード電極とによって第1の固体酸化物を挟持するように配置する方法は、特に限定されない。例えば、単に積層すればよい。また、必要に応じて、プレスを行ってもよく、プレスには加熱を

併用してもよい。

【0073】

なお、本発明の製造方法において、金属粒子、第1の固体酸化物、カソード電極、セパレータなどの部材などは、上述した材料を用いればよい。

【0074】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下に示す実施例に限定されない。

【0075】

本実施例では、以下に示す各方法を用いて燃料電池を作製し（サンプル1～サンプル11）、各燃料電池の発電特性（発電温度依存性）を評価した。最初に、各サンプルの作製方法を示す。なお、サンプル11は、従来の燃料電池であり、比較例である。

【0076】

ーサンプル1ー

最初に、カソード電極と第1の固体酸化物との積層体を形成した。

【0077】

まず、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の LaMnO_3 粒子と、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の CeO_2 粒子と、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のカーボン粉末とを混合し、さらにプロピレングリコールを添加、混合することによって、上記材料が含まれるペーストを作製した。次に、ガラスからなる基板の上に印刷法を用いて上記ペーストを塗布し、乾燥させることによって、厚さ 1mm の薄膜を形成した。次に、上記薄膜を基板から分離し、焼成（ 1350°C 、空気雰囲気下、1時間）することによって、カソード電極（厚さ 1mm 、平均孔径 $10\mu\text{m}$ 、 $\text{LaMnO}_3/\text{CeO}_2$ 複合多孔質膜）を形成した。次に、形成したカソード電極上に、スパッタリング法を用いて、第1の固体電解質である CeO_2 緻密膜（厚さ $10\mu\text{m}$ ）を形成し、カソード電極と第1の固体酸化物との積層体を形成した。なお、このとき、ターゲットには CeO_2 焼結体を用いた。

【0078】

カソード電極と第1の固体酸化物との積層体とは別に、アノード触媒と第2の固体電解質と金属粒子とを含む薄膜を作製した。

【0079】

まず、塩化白金酸水溶液（濃度 0.02 mol/l ）に水酸化ナトリウム水溶液を加えて $\text{pH} 5$ に調製した。次に、金属粒子として平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の Ni 粒子を加えた後、還元処理を行う（過酸化水素水を加える）ことによって、アノード触媒として平均粒径 $5 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ の Pt が担持された金属粒子を形成した。なお、 Ni 粒子上に Pt 粒子が担持されていることや、担持されている Pt 粒子の平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）、X線回折法（XRD）などにより確認した。

【0080】

次に、酢酸セリウム水溶液（濃度 0.4 mol/l ）に Pt 粒子が担持された Ni 粒子を加え、水分を除去した後、さらに空気中において熱処理（ 900°C 、 60 min ）することによって、 CeO_2 がさらに付着した Ni 粒子を得た。 CeO_2 がさらに付着している状態は、主にX線光電子分光法（ESCA）により確認した。

【0081】

次に、上記 Ni 粒子と、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の CeO_2 粒子とを混合し、さらにプロピレングリコールを添加、混合することによって、上記材料が含まれるスラリーを作製した。このスラリー中に、平均孔径 $250 \mu\text{m}$ の Ni メッシュを浸漬して引き出し、 Ni メッシュ上にスラリーの膜を形成した。次に、全体を熱処理（ 120°C 、 60 min ）することによって、アノード触媒と第2の固体酸化物と金属粒子とを含む薄膜（厚さ $300 \mu\text{m}$ ）を形成した。

【0082】

このようにして形成した薄膜を Ni メッシュから分離し、裁断した後に、別に形成したカソード触媒と第1の固体酸化物との積層体の第1の固体酸化物上に配置した。続けて、軽くプレスした後に、熱処理（ 1000°C 、1時間）することによって、上記薄膜を焼結してアノード電極を形成し、アノード電極とカソード電極とによって第1の固体酸化物を挟持する積層体（膜電極接合体）を形成した。

【0083】

このようにして形成した積層体を用いて、図1に示すような燃料電池を作製した。基板にはアルミナを、セパレータにはステンレスを用いた。また、積層体の膜面に垂直な方向から見たサイズは、20mm×20mmとした。

【0084】

ーサンプル2ー

サンプル1と同様に、最初に、カソード電極と第1の固体酸化物との積層体を形成した。

【0085】

まず、平均粒径5 μ m以下のLaMnO₃粒子と、平均粒径5 μ m以下のCe_{0.9}La_{0.1}O₂粒子と、平均粒径10 μ mのカーボン粉末とを混合し、さらにプロピレングリコールを添加、混合することによって、上記材料が含まれるペーストを作製した。次に、ガラスからなる基板上に印刷法を用いて上記ペーストを塗布し、乾燥させることによって、厚さ1mmの薄膜を形成した。次に、上記薄膜を基板から分離し、焼成（1350℃、空気雰囲気下、1時間）することによって、カソード電極（厚さ1mm、平均孔径10 μ m、LaMnO₃/Ce_{0.9}La_{0.1}O₂複合多孔質膜）を形成した。次に、形成したカソード電極上に、スパッタリング法を用いて、第1の固体電解質であるCe_{0.9}La_{0.1}O₂緻密膜（厚さ10 μ m）を形成し、カソード電極と第1の固体酸化物との積層体を形成した。なお、このとき、ターゲットにはCe_{0.9}La_{0.1}O₂焼結体を用いた。

【0086】

カソード電極と第1の固体酸化物との積層体とは別に、アノード触媒と第2の固体電解質と金属粒子とを含む薄膜を作製した。

【0087】

まず、塩化白金酸水溶液（濃度0.02mol/l）に水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH5に調製した。次に、金属粒子として平均粒径1 μ mのNi粒子を加えた後、還元処理を行う（過酸化水素水を加える）ことによって、アノード触媒として平均粒径5nm～20nmのPtが担持された金属粒子を形成した。

なお、Ni粒子上にPt粒子が担持されていることや、担持されているPt粒子の平均粒径は、SEM、TEM、XRDなどにより確認した。

【0088】

次に、酢酸セリウム塩化ランタン水溶液（溶質濃度 0.4 mol/l 、CeとLaとの原子組成比が $0.9 : 0.1$ ）にPt粒子が担持されたNi粒子を加え、水分を除去した後、さらに空気中において熱処理（ 900°C 、 60 min ）することによって、 $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ がさらに付着したNi粒子を得た。 $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ がさらに付着している状態は、主にESCAにより確認した。

【0089】

次に、上記Ni粒子と、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ 粒子とを混合し、さらにプロピレングリコールを添加、混合することによって、上記材料が含まれるスラリーを作製した。このスラリー中に、平均孔径 $250 \mu\text{m}$ のNiメッシュを浸漬して引き出し、Niメッシュ上にスラリーの膜を形成した。次に、全体を熱処理（ 120°C 、 60 min ）することによって、アノード触媒と第2の固体酸化物と金属粒子とを含む薄膜（厚さ $300 \mu\text{m}$ ）を形成した。

【0090】

以下、サンプル1と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

【0091】

ーサンプル3ー

サンプル1と同様に、最初に、カソード電極と第1の固体酸化物との積層体を形成した。

【0092】

まず、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下の LaMnO_3 粒子と、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下の $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子と、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のカーボン粉末とを混合し、さらにプロピレングリコールを添加、混合することによって、上記材料が含まれるペーストを作製した。次に、ガラスからなる基板上に印刷法を用いて上記ペーストを塗布し、乾燥させることによって、厚さ 1 mm の薄膜を形成した。次に、上記薄膜を基板から分離し、焼成（ 1350°C 、空気雰囲気下、1時間）することによって、カソード電極（厚さ 1 mm 、平均孔径 $10 \mu\text{m}$ 、 $\text{LaMnO}_3/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ ）を形成した。

2O₂複合多孔質膜)を形成した。次に、形成したカソード電極上に、スパッタリング法を用いて、第1の固体電解質であるCe_{0.8}Sm_{0.2}O₂緻密膜(厚さ10 μm)を形成し、カソード電極と第1の固体酸化物との積層体を形成した。なお、このとき、ターゲットにはCe_{0.8}Sm_{0.2}O₂焼結体を用いた。

【0093】

カソード電極と第1の固体酸化物との積層体とは別に、アノード触媒と第2の固体電解質と金属粒子とを含む薄膜を作製した。

【0094】

まず、塩化白金酸水溶液(濃度0.02 mol/l)に水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH5に調製した。次に、金属粒子として平均粒径1 μmのNi粒子を加えた後、還元処理を行う(過酸化水素水を加える)ことによって、アノード触媒として平均粒径5 nm~20 nmのPtが担持された金属粒子を形成した。なお、Ni粒子上にPt粒子が担持されていることや、担持されているPt粒子の平均粒径は、SEM、TEM、XRDなどにより確認した。

【0095】

次に、酢酸セリウム-塩化サマリウム水溶液(溶質濃度0.4 mol/l、CeとSmとの原子組成比が0.8:0.2)にPt粒子が担持されたNi粒子を加え、水分を除去した後、さらに空気中において熱処理(900℃、60 min)することによって、Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂がさらに付着したNi粒子を得た。Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂がさらに付着している状態は、主にESCAにより確認した。

【0096】

次に、上記Ni粒子と、平均粒径1 μmのCe_{0.8}Sm_{0.2}O₂粒子とを混合し、さらにプロピレングリコールを添加、混合することによって、上記材料が含まれるスラリーを作製した。このスラリー中に、平均孔径250 μmのNiメッシュを浸漬して引き出し、Niメッシュ上にスラリーの膜を形成した。次に、全体を熱処理(120℃、60 min)することによって、アノード触媒と第2の固体酸化物と金属粒子とを含む薄膜(厚さ300 μm)を形成した。

【0097】

以下、サンプル1と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

【0098】

ーサンプル4ー

サンプル1と同様に、最初に、カソード電極と第1の固体酸化物との積層体を形成した。

【0099】

まず、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の LaMnO_3 粒子と、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ 粒子と、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のカーボン粉末とを混合し、さらにプロピレングリコールを添加、混合することによって、上記材料が含まれるペーストを作製した。次に、ガラスからなる基板上に印刷法を用いて上記ペーストを塗布し、乾燥させることによって、厚さ 1mm の薄膜を形成した。次に、上記薄膜を基板から分離し、焼成（ 1350°C 、空気雰囲気下、1時間）することによって、カソード電極（厚さ 1mm 、平均孔径 $10\mu\text{m}$ 、 $\text{LaMnO}_3/\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ 複合多孔質膜）を形成した。次に、形成したカソード電極上に、スパッタリング法を用いて、第1の固体電解質である $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ 緻密膜（厚さ $10\mu\text{m}$ ）を形成し、カソード電極と第1の固体酸化物との積層体を形成した。なお、このとき、ターゲットには $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ 焼結体を用いた。

【0100】

カソード電極と第1の固体酸化物との積層体とは別に、アノード触媒と第2の固体電解質と金属粒子とを含む薄膜を作製した。

【0101】

まず、塩化白金酸水溶液（濃度 0.02mol/l ）に水酸化ナトリウム水溶液を加えて $\text{pH}5$ に調製した。次に、金属粒子として平均粒径 $1\mu\text{m}$ の Ni 粒子を加えた後、還元処理を行う（過酸化水素水を加える）ことによって、アノード触媒として平均粒径 $5\text{nm}\sim 20\text{nm}$ の Pt が担持された金属粒子を形成した。なお、 Ni 粒子上に Pt 粒子が担持されていることや、担持されている Pt 粒子の平均粒径は、SEM、TEM、XRDなどにより確認した。

【0102】

次に、酢酸バリウムー硫酸ジルコニウムー酢酸セリウムー塩化ガドリニウム水

溶液（溶質濃度 0.4 mol/l 、Ba、Zr、CeおよびGdの原子組成比が $0.5:0.3:0.1:0.1$ ）にPt粒子が担持されたNi粒子を加え、水分を除去した後、さらに空気中において熱処理（ 900°C 、 60 min ）することによって、 $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ がさらに付着したNi粒子を得た。 $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ がさらに付着している状態は、主にESCAにより確認した。

【0103】

次に、上記Ni粒子と、平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ 粒子とを混合し、さらにプロピレングリコールを添加、混合することによって、上記材料が含まれるスラリーを作製した。このスラリー中に、平均孔径 $250\text{ }\mu\text{m}$ のNiメッシュを浸漬して引き出し、Niメッシュ上にスラリーの膜を形成した。次に、全体を熱処理（ 120°C 、 60 min ）することによって、アノード触媒と第2の固体酸化物と金属粒子とを含む薄膜（厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$ ）を形成した。

【0104】

以下、サンプル1と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

【0105】

－サンプル5－

サンプル4と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

【0106】

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、塩化白金酸－塩化ルテニウム水溶液を用いた（PtとRuの原子組成比が、 $0.5:0.5$ ）。塩化白金酸－塩化ルテニウム水溶液は、塩化白金酸水溶液（濃度 0.02 mol/l ）に水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH5に調製した後、塩化ルテニウム水溶液（濃度 0.02 mol/l ）を添加することによって調製した。なお、サンプル4と同様に、SEM、TEM、XRDなどにより確認したところ、金属粒子であるNi粒子には、平均粒径 $5\text{ nm}\sim 20\text{ nm}$ のPtRu合金粒子が担持されていた。

【0107】

－サンプル6－

サンプル4と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

【0108】

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、塩化白金酸-酢酸スズ水溶液を用いた（PtとSnの原子組成比が、0.5:0.5）。塩化白金酸-酢酸スズ水溶液は、塩化白金酸水溶液（濃度0.02mol/l）に水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH5に調製した後、酢酸スズ水溶液（濃度0.02mol/l）を添加することによって調製した。なお、サンプル4と同様に、SEM、TEM、XRDなどにより確認したところ、金属粒子であるNi粒子には、平均粒径5nm～20nmのPtSn合金粒子が担持されていた。

【0109】

—サンプル7—

サンプル4と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

【0110】

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、塩化イリジウム-塩化ルテニウムエタノール溶液を用いた（IrとRuの原子組成比が、0.5:0.5）。また、上記エタノール溶液にNi粒子を加えた後の還元処理は、上記溶液を、100℃に加熱した水酸化カリウム水溶液（濃度0.1mol/l）に滴下することによって行った。なお、サンプル4と同様に、SEM、TEM、XRDなどにより確認したところ、金属粒子であるNi粒子には、平均粒径5nm～20nmのIrRu合金粒子が担持されていた。

【0111】

—サンプル8—

サンプル4と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

【0112】

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、水酸化ナトリウムを加えた酸化タングステン水溶液を用いた（濃度0.01mol/l）。また、上記水溶液にNi粒子を加えた後の還元処理は、上記水溶液に酢酸水溶液（濃度0.1mol/l）を加えることによって行った。なお、サンプル4と同様に、SEM、TEM、XRDなどにより確認したところ、金属粒子であるNi粒子には、平均粒径100nm～400nmの酸化タングステン粒子が担持されていた。

【0113】

ーサンプル9ー

サンプル5と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

【0114】

ただし、金属粒子には、Ni粒子の代わりに、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のCo粒子を用いた。なお、サンプル5と同様に、SEM、TEM、XRDなどにより確認したところ、金属粒子であるCo粒子には、平均粒径 $5\text{nm}\sim 20\text{nm}$ のPtRu合金粒子が担持されていた。

【0115】

ーサンプル10ー

サンプル5と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

【0116】

ただし、金属粒子には、Ni粒子の代わりに、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のFe粒子を用いた。また、塩化白金酸ー塩化ルテニウム水溶液には、過酸化水素水をさらに加えた（Fe粒子を加える前の水溶液は、水酸化ナトリウムを添加することによってpH5を維持）。なお、サンプル5と同様に、SEM、TEM、XRDなどにより確認したところ、金属粒子であるCo粒子には、平均粒径 $5\text{nm}\sim 20\text{nm}$ のPtRu合金粒子が担持されていた。

【0117】

ーサンプル11（比較例）ー

比較例であるサンプル11は、上述の非特許文献1に示される燃料電池を作製した。より具体的には、アノード電極には、酸化ニッケルと $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 粒子からなる多孔質サーメットを用い、電解質には厚さ $20\mu\text{m}$ の $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 酸化物を用いた。また、カソード電極には、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_3$ および $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ からなる多孔質膜を用いた。その他の部材、また電解質、両電極のサイズなどは、サンプル1～10と同一とした。

【0118】

以上のように作製した各サンプルに対して、燃料に水素、酸化剤に空気を用い、実際に発電を行った。また、発電に際しては、発電温度を 200°C 、 400°C

および600℃とした。サンプル4およびサンプル11（比較例）の発電特性の結果を図4に示す。

【0119】

図4に示すように、比較例であるサンプル11では、発電温度が600℃のときには十分な出力が得られたものの、発電温度が400℃になると出力が大きく低下する結果となった。これは、主に、アノード電極の触媒活性が低下したためではないかと考えられる。

【0120】

これに対して、サンプル4では、発電温度が600℃はもとより、400℃においてもサンプル11に比べて、十分に大きい出力が得られることがわかった。また、発電温度が200℃においても、サンプル11では全く発電できなかったが、サンプル4では十分に大きい出力を得ることができた。おそらく、アノード電極の触媒活性が発電温度200℃においても十分に保たれているからではないかと考えられる。

【0121】

なお、図4には示していないが、サンプル1～3、サンプル5～10の各サンプルにおいても、サンプル4とほぼ同様の結果を得ることができた。

【0122】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、低温（例えば、200℃～600℃の範囲）においても発電特性に優れる固体酸化物型燃料電池と、その製造方法とを提供することができる。

【0123】

また、本発明の固体酸化物型燃料電池は、その特長から、様々な用途の電源、例えば、自動車用の電源や携帯機器用の電源として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の固体酸化物型燃料電池の一例を示す模式断面図である。

【図2】 本発明の固体酸化物型燃料電池におけるアノード電極の構造の一例を説明するための模式図である。

【図 3】 本発明の固体酸化物型燃料電池の製造方法の一例を示す模式断面図である。

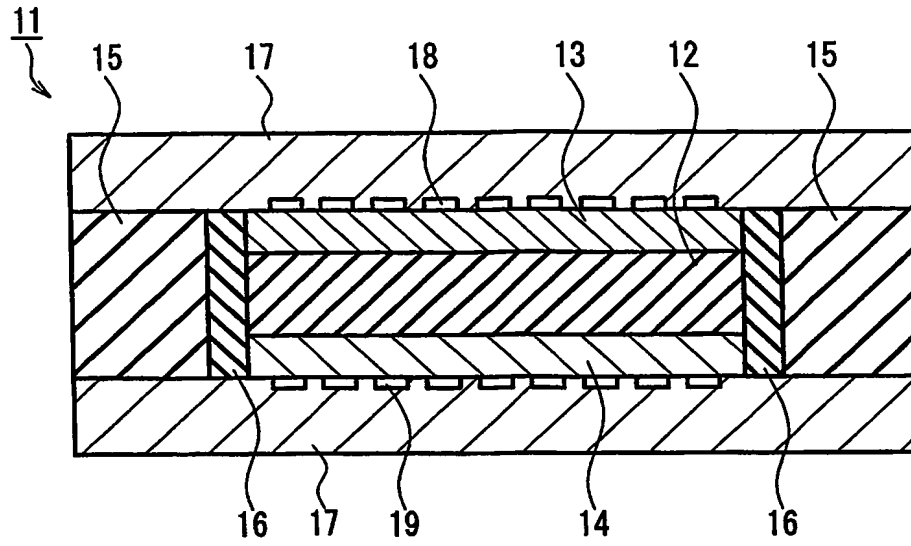
【図 4】 実施例において測定した、本発明の固体酸化物型燃料電池および従来の固体酸化物型燃料電池の発電特性を示す図である。

【符号の説明】

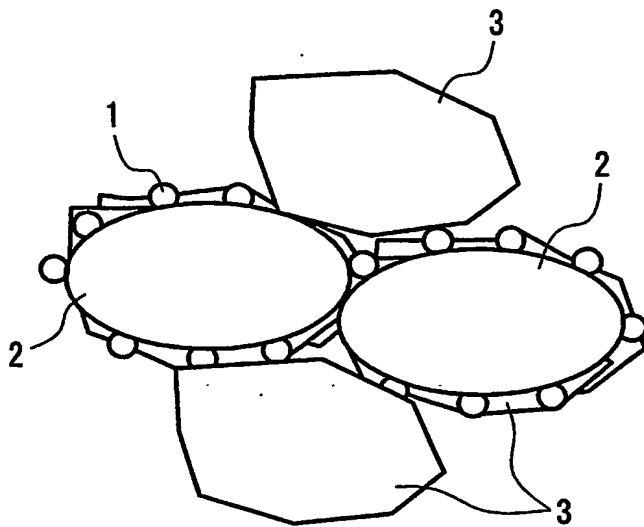
- 1 アノード触媒
- 2 金属粒子
- 3 第 2 の固体酸化物
- 1 1 固体酸化物型燃料電池
- 1 2 第 1 の固体酸化物
- 1 3 アノード電極
- 1 4 カソード電極
- 1 5 基板
- 1 6 シールガラス
- 1 7 セパレータ
- 1 8 アノード流路
- 1 9 カソード流路
- 2 1 薄膜

【書類名】 図面

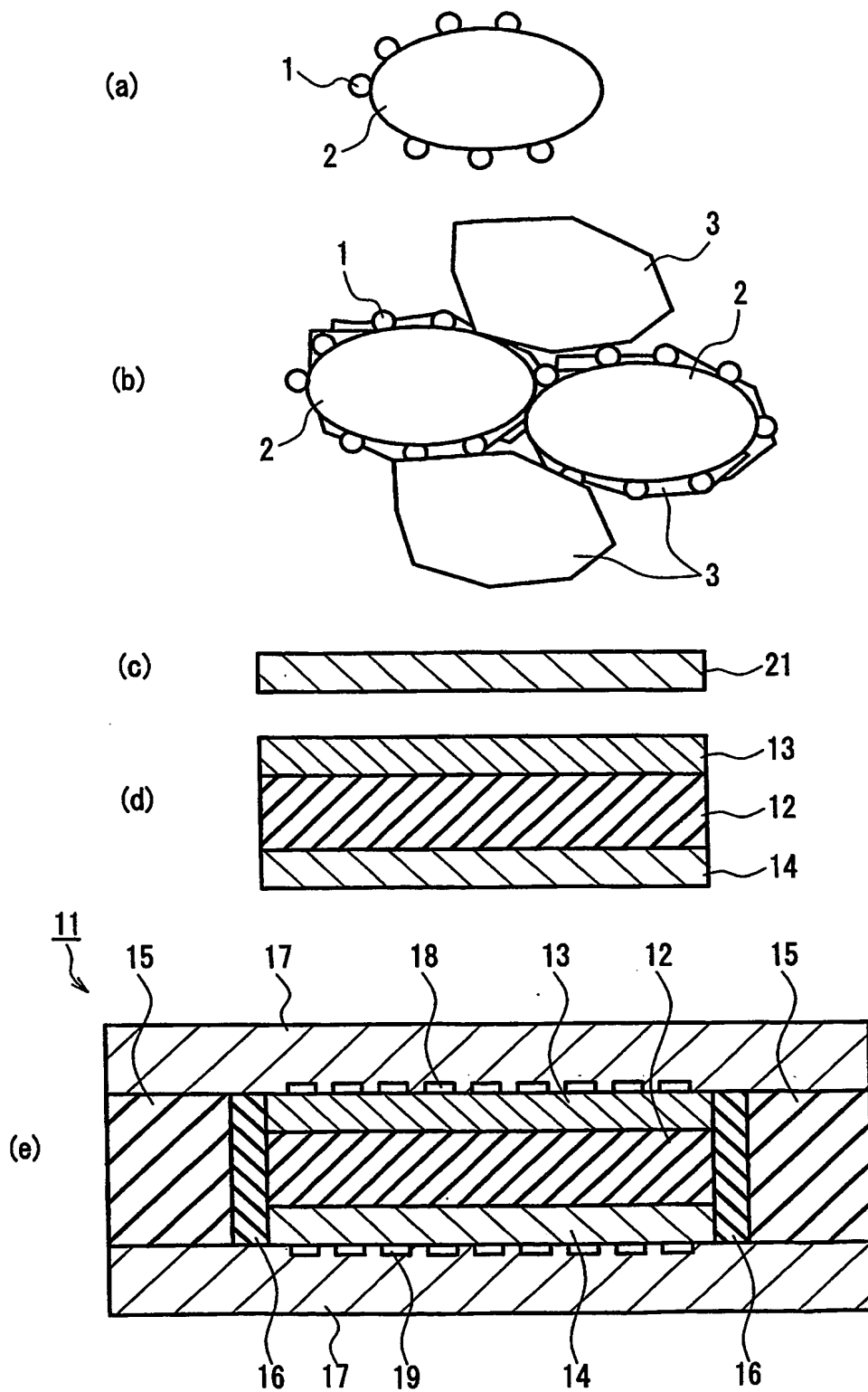
【図 1】



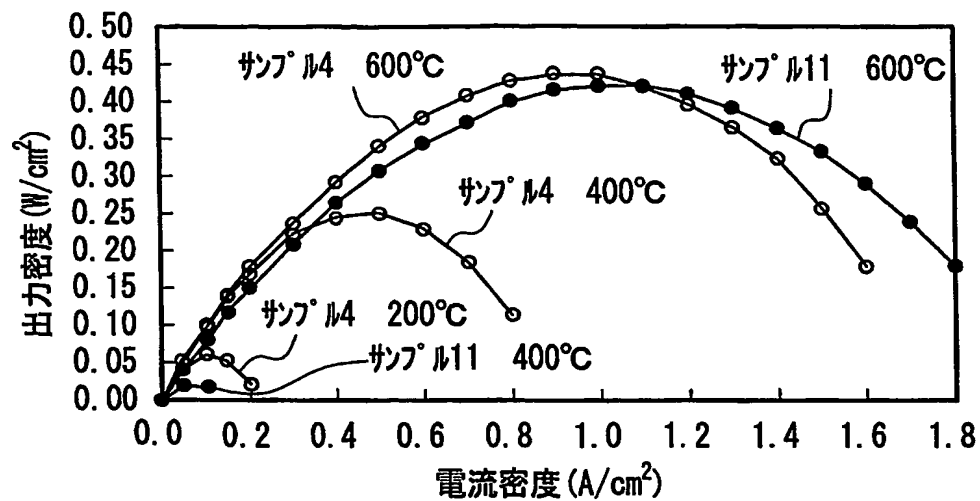
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温（例えば、200℃～600℃の範囲）においても発電特性に優れる固体酸化物型燃料電池と、その製造方法とを提供する。

【解決手段】 アノード電極（13）と、カソード電極（14）と、アノード電極（13）およびカソード電極（14）に挟持された第1の固体酸化物（12）とを含み、アノード電極（13）は、金属粒子とアノード触媒と第2の固体酸化物とを含み、アノード触媒は金属粒子によって担持され、第2の固体酸化物は金属粒子に付着しており、第1の固体酸化物および第2の固体酸化物は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している固体酸化物型燃料電池（11）とする。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 1 3 6 3 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
新規登録
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
松下電器産業株式会社